

著者	清野 拓哉
号	2794
発行年	2001
URL	http://hdl.handle.net/10097/8067

氏 名	清野 拓哉
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	IV 族半導体の原子層プラズマ表面改質とその応用に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 室田 淳一
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 室田 淳一 東北大学教授 大見 忠弘 東北大学教授 横尾 邦義 東北大学助教授 松浦 孝

論文内容要旨

1. はじめに

情報処理装置のめざましい進歩に伴い、超大規模集積回路の高性能化や素子単体の極微細化が進められ、ますます高精度かつ低温の加工プロセスの開発が要求されている。低温化を行う手段として、プラズマ励起により化学反応を促進させる方法がある。極微細 Si 系デバイスの製作のためには、原子オーダーでの反応制御すなわち原子層表面改質が必要である。そこで、イオンエネルギーが比較的低い電子サイクロトロン共鳴(Electron Cyclotron Resonance ; ECR)プラズマを用い、基板損傷の問題、プラズマ中粒子の原子オーダーでの反応機構、表面反応における表面温度とイオンエネルギーの影響を明らかにし、Si を中心とした IV 族半導体の原子層表面改質について研究した。

2. Si(100)表面でのプラズマ制御

プラズマプロセスでは、高エネルギーイオン照射による表面へのダメージ、スパッタリング等の基板損傷の問題があり、基板の結晶性を損なわずに原子層表面改質するためには、イオンエネルギーが比較的低いプラズマ源を用い、短時間で表面反応を促進するために高密度プラズマを生成でき、イオン・ラジカル反応を制御する装置が必須である(図 1)。シャッターをウェハ上に設置することにより、ウェハ表面に入射するイオン量を制御することを可能にした。また、プラズマ照射による表面温度の影響を調べるために、基板冷却可能であり、表面温度はウェハ上に B ドープ Poly-Si 抵抗体を作製し、その電流・電圧特性から評価した。基板冷却を行わない場

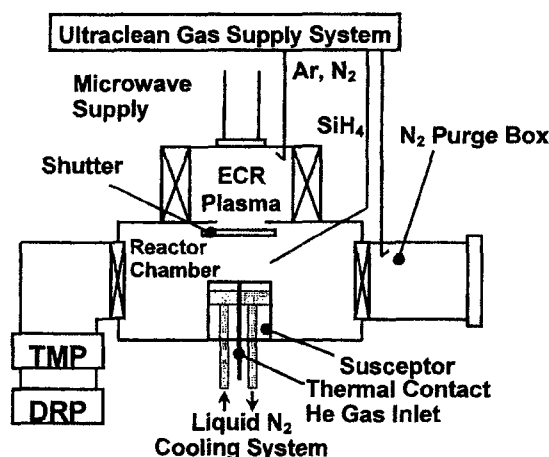


図 1 ECR プラズマ装置の概略図。TMP は磁気軸受ターボ分子ポンプ、DRP はドライポンプである。高純度ガス供給系からの Ar ガス、窒素ガスと SiH_4 ガスは、Si エピタキシャル成長では、Ar ガスをプラズマ発生室、 SiH_4 ガスを反応室に導入し、Si(100)と SiO_2 表面の原子層窒化では、窒素ガスのみをプラズマ発生室に導入した。

合、表面温度は窒素プラズマ照射時間の増加とともに上昇し、シャッター開 (Direct Exposure) の場合の方が、シャッター閉 (Indirect Exposure) の場合よりも高い(図 2)。また、基板冷却を行った場合、表面温度は約 -80℃に飽和する。

また、プラズマ条件を最適化することにより、Ar プラズマ照射と SiH₄ 供給による Si エピタキシャル成長(Si 連続堆積)を実現した(図 3(a))。さらに、エピタキシャル成長後の Si 上に SiH₄ 供給と Ar プラズマ照射を交互に行う方法により、原子層オーダーでの Si エピタキシャル成長(Si 原子層成長)を可能にし(図 3(b))、プラズマ照射時間の増加とともに Si 膜内への Ar の打ち込み量が増加し、結晶性が悪くなることを明らかにした(図 3(c))。

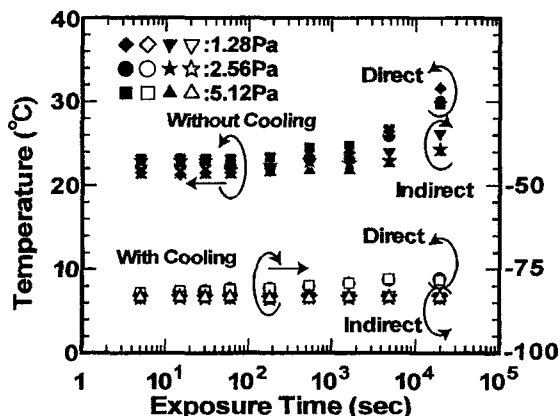


図 2 Si 表面温度の窒素プラズマ照射時間依存性。Indirect Exposure の場合(▲, △, ★, ☆, ▼, ▽) と Direct Exposure の場合(■, □, ●, ○, ◆, ◇)。マイクロ波出力は 200W。

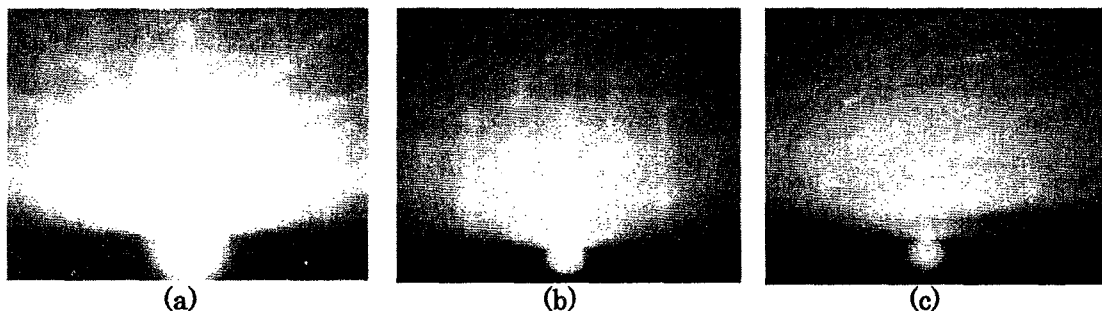


図 3 各成長方法で堆積した Si の結晶性。(a)Si 連続堆積後、(b)及び(c)Si 原子層成長後の RHEED 写真。(a)は、マイクロ波出力 800W、全圧力(Ar+SiH₄)2.12Pa、堆積時間 40 分間、堆積膜厚約 600Å である。(b)及び(c)は、エピタキシャル成長後の Si 上に SiH₄ を 2 分間、3.6Pa で供給後、Ar プラズマを 2.12Pa で(b)20 秒間及び(c)60 秒間照射した。

3. 窒素プラズマによる Si(100)表面の原子層窒化

Si(100)表面に窒素プラズマを照射することにより、N 原子数は窒素プラズマ中の窒素ラジカルの発光強度から得られる相対ラジカル密度 I_n と窒素プラズマ照射時間 t の積により規格化でき、N 原子数 $1.4 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 以下の反応初期においてラングミュア型の反応であることを見いだした(図 4)。また、図 5 に示すように、入射イオン量で N 原子数を規格化した場合、N 原子数 $1.4 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 以下の反応初期でのばらつきが大きく、入射した窒素イオンが全て窒化したと仮定した場合の N 原子数よりも多くなっている。このことから、反応初期では窒素ラジカルが主に窒化に寄与すると考えられる。窒化初期において、窒素ラジカルの反応速度は、表面温度約 -25℃以上では一定となり、約 -25℃以下では温度の減少とともに減少する(図 6)。また、図 4 及び図 5 において、N 原子数の飽和値は、より高いエネルギーのイオン入射がある場合に増加することを明らかにした。表面温度 -80℃の Indirect Exposure では 1 原子層、Direct Exposure では十分なイオン入射があるにもかかわらず 2 原子層に飽和する。以上のことから、表面以下のより深い Si 窒化はイオンエネルギーと同様に表面温度

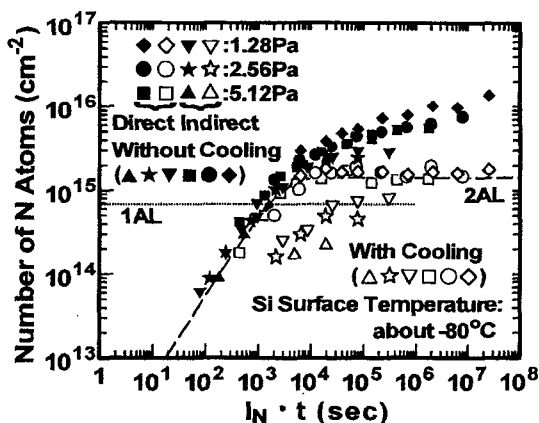


図4 N原子数の相対的ラジカル密度 I_n と窒素プラズマ照射時間 t の積依存性。マイクロ波出力は200W。破線は、Langmuir型反応式 ($N_N = N_{Sat} \{1 - \exp(-k_N \cdot \alpha \cdot I_n \cdot t)\}$) により計算されるN原子数。

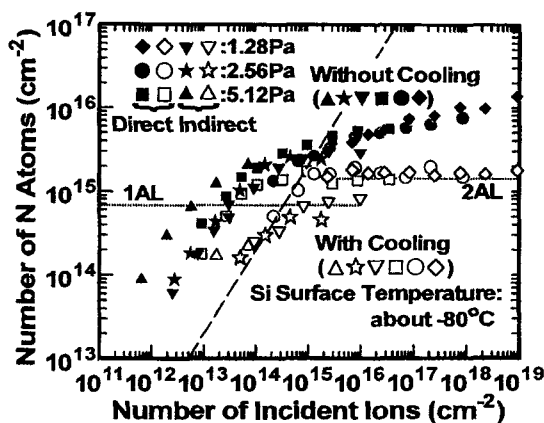


図5 N原子数の入射窒素イオン量依存性。マイクロ波出力は200W。破線は、入射した窒素イオンが全て窒化すると仮定した場合の入射窒素イオン量とN原子数との関係を示す。

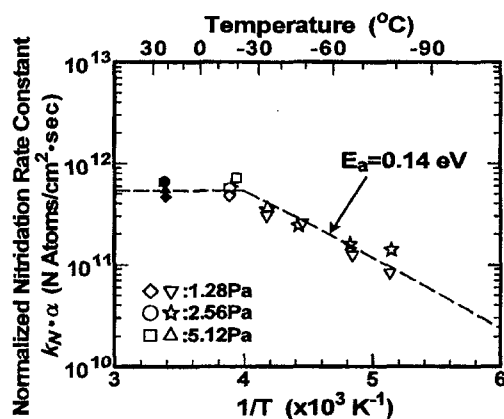


図6 窒化速度定数 ($k_N \cdot \alpha$) のSi表面温度依存性。Si表面温度は、プラズマ照射前の基板冷却時間によって制御した。Indirect ExposureによりSi(100)表面を窒化した場合 (Δ , \star , ∇) と Direct Exposureにより窒化した場合 (\square , \circ , \diamond)。マイクロ波出力は200W。破線から計算される活性化エネルギーは、約-25°C以上では0eVとなり、約-25°C以下では0.14eVである。

の増加により引き起こされると推定される。

4. 窒素プラズマによる SiO₂ 表面の原子層窒化

SiO₂表面に窒素プラズマを照射することにより、窒化したSiO₂中のN原子数は入射イオン量で規格化できることを明らかにした(図7)。このことから、SiO₂表面の窒化初期ではイオン反応が支配的であると考えられる。また、Direct Exposureの場合、N-1sの結合エネルギーは、イオンエネルギーの増加とともにSiO_xN_y構造に起因する約399eVからSi₃N₄構造に起因する約397eVにシフトし、そのシフトは表面温度-80°Cでは抑制されることから、SiO₂膜中のN原子の結合状態は、表面温度とイオンエネルギーの増加により変化する。N

濃度の深さ方向分析により、より多く窒化された場合、O濃度は初期のSiO₂のO濃度 ($4.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) よりも表面付近で低くなり、イオン入射によるO原子のスパッタリングによるものと推測される(図8)。Indirect Exposureの場合(a)、N-1sの結合エネルギーはSiO₂表面付近に酸窒化膜(399eV)が形成され、N濃度はDirect Exposureの場合(b,c,d)よりも低い。Direct Exposureの場合(b,c,d,e)、N濃度は入射イオン量の増加とともにSiO₂膜内全体で高くなり(cとdを比較)、より多く窒化されたSiO₂では、O濃度は初期のSiO₂のO濃度 ($4.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) よりも表面付近で低くなる(b,c,d)。これは、イオン入射によるO原子のスパッタリングによるものと推測される。さらに、窒化はイオンエネルギーの増加とともにより深くまで起こり(bとc,d,eを比較)、N濃度はSiO₂表面温度の減

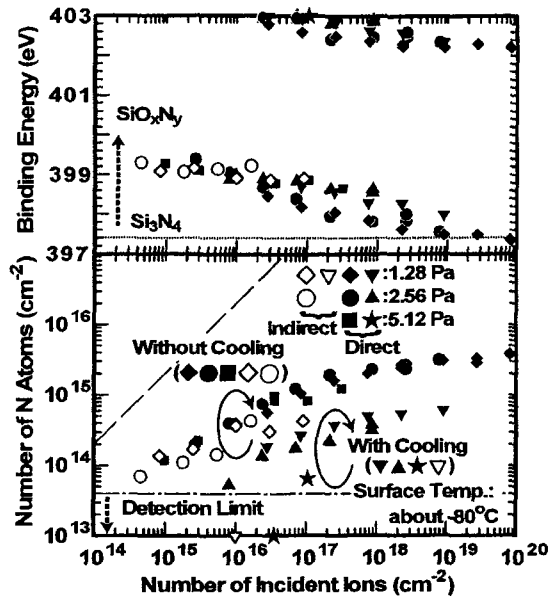


図7 窒化したSiO₂のN原子数とN-1sの結合エネルギーの入射イオン量依存性。マイクロ波出力は200W。破線は、入射したイオンが全て窒化に寄与すると仮定したN原子数。点線はSi₃N₄膜のN-1sの結合エネルギーを示す。

少とともに低くなること(dとeを比較)がわかる。以上のことから、窒化の深さとN濃度は表面温度とイオンエネルギーの増加とともに増加すると考えられる。

5. まとめ

プラズマを用いた基板損傷の影響が少ない原子層表面改質として、低温でのSiエピタキシャル成長、Si及びSiO₂の原子層窒化を可能にした。さらに、イオン・ラジカル反応の寄与、イオンエネルギーと表面温度の影響を明らかにし、Si系半導体デバイスの極微細化のための幾つかの重要な知見を得た。

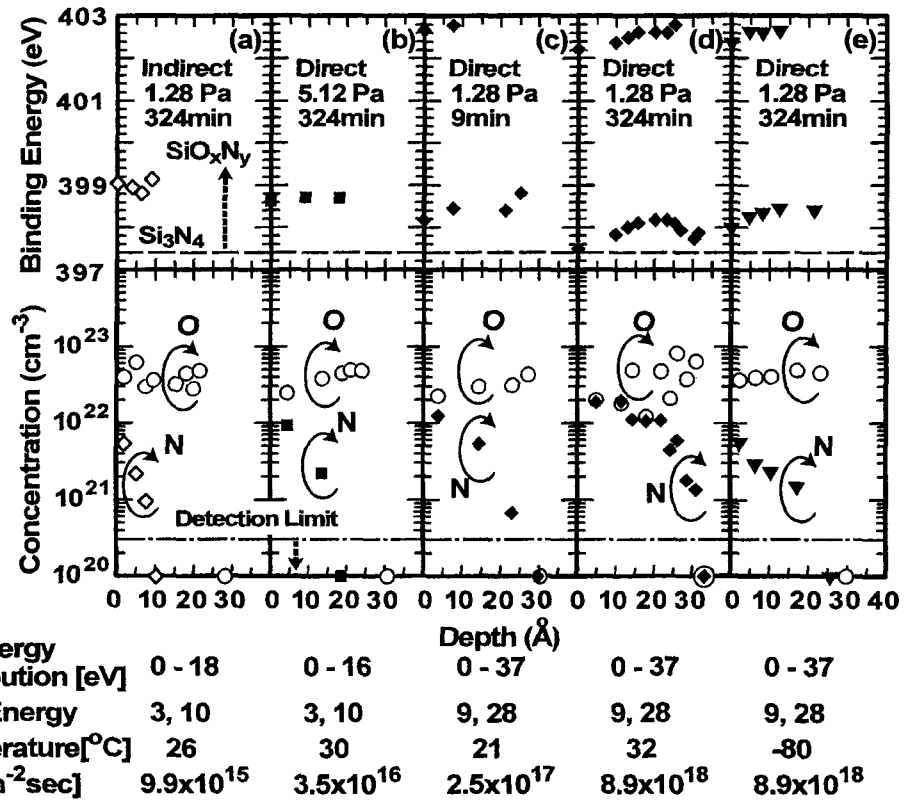


図8 プラズマ窒化後のNとO濃度及びN-1sの結合エネルギーの深さ方向依存性。図の下部に、各条件におけるエネルギー分布、ピークエネルギー、表面温度、入射イオン量を示す。

論文審査結果の要旨

Si 集積回路の大容量化・高速化にともない、素子寸法の微細化が進められ、ますます高精度かつ低温の加工プロセスの開発が必要とされている。その中で、プラズマ成膜プロセスの分野では、イオンによる基板損傷、反応へのイオン・ラジカルの寄与と表面温度の影響を明確にした上で、原子オーダーで反応を制御することが強く求められている。著者は、Si 系半導体デバイスに適用することを念頭において、ECR(電子サイクロトロン共鳴)プラズマを用いて、Si および SiO_2 膜の原子層プラズマ表面改質について研究した。本論文は、これらの成果をまとめたもので全文 5 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、ECR プラズマ装置において、雰囲気を高純化し、イオンとラジカル反応の分離と Si 表面の冷却手法を確立し、Si(100)表面への SiH_4 の吸着と Ar イオン照射による Si 成長を連続的にを行い、基板加熱なしで、高品質 Si エピタキシャル成長を実現している。さらに、 SiH_4 の吸着と Ar イオン照射を交互に行うことにより、原子オーダーで制御された Si のエピタキシャル成長を可能にすると同時に、Ar イオンの混入抑制が Si エピタキシャル成長の高品質化のために重要であることを示している。これらは、プラズマ表面反応を原子レベルで制御するための重要な成果である。

第 3 章では、窒素プラズマ照射による Si(100)表面の原子層オーダー窒化について述べている。基板加熱なしでも窒素プラズマ照射時間とともに窒化が進行し飽和する傾向があり、窒化初期では Si と窒素ラジカルとの反応が支配的であることを明らかにしている。さらに、その飽和値は表面温度と窒素イオンエネルギーで決定され、 -80°C で $5\sim 12\text{eV}$ の低イオンエネルギーでは 1 原子層、 $18\sim 37\text{eV}$ の高イオンエネルギーでは 2 原子層となり、室温以上では、数 10 原子層になることを見だしている。これらは、プラズマプロセスにおける表面改質の原子層制御に関する重要な知見である。

第 4 章では、窒素プラズマ照射による 3 nm 厚の SiO_2 膜の窒化について述べている。窒化初期では窒素イオン反応が支配的であり、窒化の深さと窒素濃度は表面温度とイオンエネルギーの増加とともに増加すること、プラズマ窒化 SiO_2 中には SiO_xN_y と Si_3N_4 構造が存在し、熱窒化 SiO_2 中とは異なり 800°C の熱処理でも窒素拡散が認められないことを明らかにしている。これらは、プラズマ窒化 SiO_2 をゲート絶縁膜に応用する上で重要な知見である。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、ECR プラズマを用いて Si および SiO_2 の原子層表面改質を実験的に研究し、Si 系半導体デバイスの極微細化のための幾つかの重要な知見を得たもので、半導体電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。